

### PREPARATION OF 2-HYDROXYALKYL METH ACRYLATE

(3)

Patent Number: JP57042657

Publication date: 1982-03-10

Inventor(s): NEZU SATORU; others: 02

Applicant(s): ASAHI CHEM IND CO LTD

Requested Patent: JP57042657

Application Number: JP19800116917 19800827

Priority Number(s):

IPC Classification: C07C69/54 ; B01J23/26 ; B01J27/08 ; B01J31/04 ; C07C67/26

EC Classification:

Equivalents: JP1943505C, JP5030822B

#### Abstract

**PURPOSE:** In preparing the titled compound by reacting (meth)acrylic acid with an alkylene oxide using a Cr compound as a catalyst, to suppress side reactions and to improved a yield, by keeping methylene oxide in a specific concentration by the end of the reaction.

**CONSTITUTION:** Using at least one Cr compound selected from the group consisting of a halide of Cr, saturated or unsaturated Cr compund, and oxide of Cr as a catalyst, (meth)acrylic acid is reacted with an alkylene oxide, to give the titled compoumd. In the reaction, the mole concentration of the alkylene oxide is maintained in a concentration more than 3 times that of Cr compound throughout the reaction. Consequently, side reactions and polymerization of the desired reaction product can be prevented, to improve the purity and yield.

## ⑪ 特許公報 (B2)

平5-30822

⑫ Int. Cl. 5

C 07 C 69/54  
B 01 J 31/04  
C 07 C 67/26  
// C 07 B 61/00

識別記号

Z  
X  
300

序内整理番号

8018-4H  
8516-4G  
8018-4H

⑬ ⑭ 公告 平成5年(1993)5月11日

発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 2-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製法

審判 平1-11433

⑯ 特願 昭55-116917

⑯ 公開 昭57-42657

⑯ 出願 昭55(1980)8月27日

⑯ 昭57(1982)3月10日

⑰ 発明者 根津 哲

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑰ 発明者 宮本 昭市

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑰ 発明者 煤孫 浩

東京都千代田区有楽町1丁目1番2号 旭化成工業株式会社内

⑯ 出願人 旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

⑯ 代理人 弁理士 青木 朗

外3名

審判の合議体 審判長 茂原 正春 審判官 今村 定昭 審判官 弘實 謙二

⑯ 参考文献 特開 昭49-124015 (JP, A) 特公 昭46-37805 (JP, B1)

米国特許3875211 (US, A)

1

2

## ⑮ 特許請求の範囲

1 酢酸クロムを触媒として、アクリル酸又はメタクリル酸にアルキレンオキサイドを添加し乍ら反応させて2-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを製造するにあたり、触媒の使用量をアクリル酸又はメタクリル酸に対して0.1~0.3重量%とし、かつ、反応中および反応終了時において反応液中に含まれるアルキレンオキサイドのモル濃度を前記クロム化合物のモル濃度の3倍を超えて存在させ乍ら反応を実施することを特徴とする2-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製法。

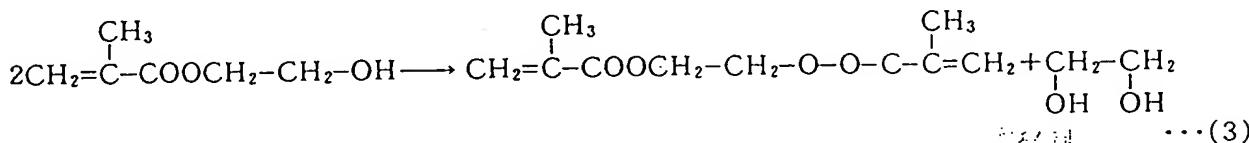
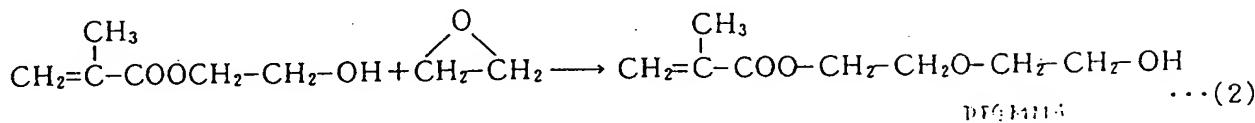
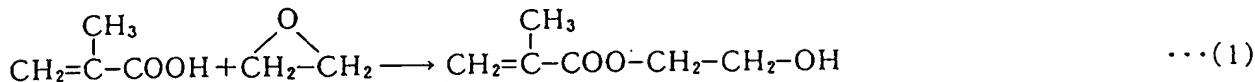
## 発明の詳細な説明

本発明は、アクリル酸又はメタクリル酸(以下、(メタ)アクリル酸と称する)と、アルキレンオキサイドとを反応させて2-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを製造する方法に関し、更に詳しくは、クロムのハロゲン化物、飽和又は不飽和脂肪酸のクロム化合物およびクロムの酸化物のうちから選ばれた少なくとも一種の化合

物を触媒として用いて(メタ)アクリル酸とアルキレンオキサイドとを反応させて2-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを製造する方法の改良に関する。

(メタ)アクリル酸とアルキレンオキサイドとから2-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを合成する際に使用することのできる触媒は数多く提案されており、クロム化合物を用いることも知られている。例えば、特公昭46-37805号公報にはカルボン酸の予め形成されたクロム塩を用いることが開示され、特公昭45-8970号公報には、主触媒として三価の鉄化合物、助触媒としてクロム化合物を用いることが開示されている。クロム化合物は触媒として一般に優れているが反応速度が早く、活性も高いため、例えば、メタクリル酸とエチレンオキサイドを反応させた場合には、主反応(下記反応式(1)参照)と並行してジエチレングリコールモノメタクリレート(下記反応式(2)参照)あるいはエチレングリコールジメタクリレート(以下、単にジエステルという場合があ

る) (下記反応式(3)参照) を副生する反応が進み、 \*おこる。  
とくに反応終期において急速にこれらの副反応が\*



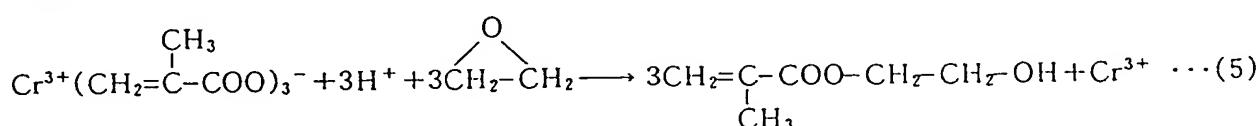
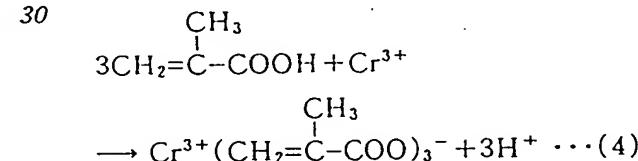
このため、例えば特公昭46-41524号公報、特公昭47-14087号公報及び特開昭51-25810号公報などに種々の提案がなされている。ところがこれらの方法においては、第3成分の添加による操作の複雑化や製品への混入のおそれ、あるいは測定計器使用による装置上の課題等が残されている。

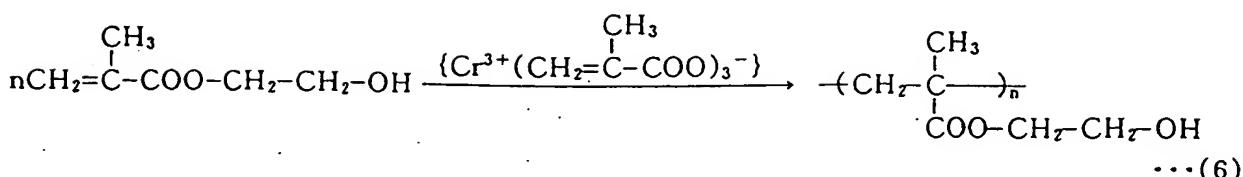
上記反応式(2)のような反応で特に反応終期に急速に副生するジアルキレングリコールモノ(メタ)クリレートは収率及び製品純度の低下の原因となり、上記反応式(3)で示されるような反応で副生するジエステルは反応液またはその後の精製工程に重合をひきおこす原因物質であるといわれている。

このように(メタ)アクリル酸とアルキレンオキサイドから2-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを合成する工程において最も大きな課題は、反応終期あるいは蒸留精製時において、重合による2-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの損失を防ぐことである。

本発明者等はかかる従来技術の問題点を克服すべく鋭意研究を進めた結果、メタクリル酸とエチ

15 レンオキサイドとの反応の場合を例にとって説明すれば、目的反応生成物を重合させる原因物質が例えば下記反応式(4)のようにして活性化されたメタクリル酸クロムであり、このものが下記反応式(5)によつて目的とする、例えば2-ヒドロキシエチルメタクリレートを生成する反応に寄与すると共に、生成した2-ヒドロキシエチルメタクリレートを下記反応式(6)によつて重合させる触媒として機能していると思われることを見出しかかる知見に基づいて、反応中～反応終了時、特に反応終期において反応液中に存在するアルキレンオキサイドのモル濃度を活性化されたメタクリル酸クロムのモル濃度の3倍より大きくすることによつて目的反応生成物の重合を実質上完全に防止できることを見出し、本発明をするに至つた。



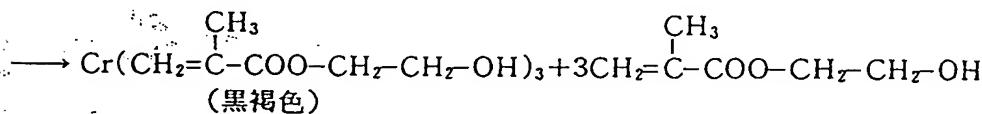
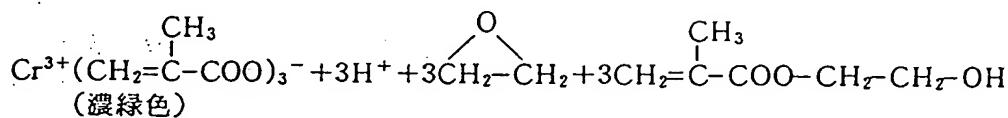


即ち、本発明に従えば、酢酸クロムを触媒として、アクリル酸又はメタクリル酸にアルキレンオキサイドを添加し乍ら反応させて2-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを製造するにあたり、触媒の使用量をアクリル酸又はメタクリル酸に対して0.1~0.3重量%とし、かつ、反応中および反応終了時において反応液中に含まれるアルキレンオキサイドのモル濃度を前記クロム化合物のモル濃度の3倍を超えて存在させ乍ら反応を実施することを特徴とする2-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製法が提供される。

本発明者等の知見によれば、反応物を重合させる触媒として活性(メタ)アクリル酸クロムが機能する条件は、所望反応生成物濃度が十分に高くかつ反応液中のアルキレンオキサイド濃度が活性\*

\*化された(メタ)アクリル酸クロム濃度の3倍を下回る場合である。

つまり、アルキレンオキサイドが十分な濃度で反応液に存在すれば活性(メタ)アクリル酸クロムは所望生成物を重合させる働きをせず、もっぱらアルキレンオキサイドと反応し2-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを生成せしめる。反応の最終期においては、活性(メタ)アクリル酸クロムは下記反応式(7)で示すようにアルキレンオキサイドと反応してしまい、例えば、2-ヒドロキシエチルメタクリレートクロム塩となつて活性を完全に失ない、もはや反応を進めることも、2-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを重合させることもできない。



したがつて本発明においては、反応中~反応終了時において、常にアルキレンオキサイドを活性化クロム濃度の3倍を上回る濃度に維持することが必須の条件である。活性化クロムは反応液中ににおいて濃緑色を呈しているが、本発明の方法に従つて反応終期に到達し、2-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートクロムとして活性を失つたクロムは黒褐色を呈するもので、もはや重合のおそれのない状態を確認できる。

本発明者等が得たこのような知見は従来の技術常識とは大きく異なる画期的なものである。即ち、本発明に従えば特公昭54-41571号公報に開示されているように分子状酸素を用いる危険もなく、特公昭47-51378号公報に記載されているように蒸留に先立つて重合防止のために触媒塩を除

30 去する操作を必要とせず、特開昭51-26810号公報や特公昭47-14087号公報に記載されているように、過剰のアルキレンオキサイドが反応終期に存在することによって副生物が生成することを懸念することなく、重合のおそれのない所望反応生成物を製造でき、しかも簡単な蒸留法で製品を収得することができる。

本発明において使用するアルキレンオキサイドなる語は、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどの狭義のアルキレンオキサイドのほかにエピクロルヒドリンなどのオキシラン化合物を含むものとする。これらのアルキレンオキサイドは、前述の如く、反応中~反応終了時において反応系に存在するクロム化合物のモル濃度の3倍を超えるモル濃度で存在させなければならない。

本発明に従つて、酢酸第2クロムを触媒としてメタクリル酸とエチレンオキサイドとを反応させて2-ヒドロキシエチルメタクリレート(2HEMA)を製造した場合に得られた結果を第1図～第4図のグラフ図に示す。

第1図は反応器のエチレンオキサイド分圧( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )と反応速度( $\text{mol\%}/\text{Hr}$ )の関係を示すグラフ図であり、反応温度90°C、触媒濃度0.1重量%／MAAの場合の結果である。

第2図は触媒濃度(重量%／MAA)と反応速度( $\text{mol\%}/\text{Hr}$ )との関係を示すグラフ図で反応温度は90°C、エチレンオキサイド分圧は1kg/cm<sup>2</sup>である。

第3図は反応温度( $1/T \text{K} \times 10^3$ )と反応速度( $\text{mol\%}/\text{Hr}$ )との関係を示すグラフ図で触媒濃度は0.1重量%／MAA、エチレンオキサイド分圧は1気圧である。

第4図はエチレンオキサイド分圧1.0kg/cm<sup>2</sup>の場合の液中の2-ヒドロキシエチルメタクリレート(モル率)とエチレンオキサイド溶解度(EOモル／(MMA+HEMA)モル)との関係を示すグラフ図である。

以下に、本発明に従つて2-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸を製造する方法について具体的に説明する。

原料(メタ)アクリル酸を、加熱及び冷却手段と攪拌装置を備えた容器に液状で供給し、触媒を粉末状で、あるいは(メタ)アクリル酸等の適当な液体に溶解もしくは懸濁させて投入・混合する。

ついで反応容器内空間を不活性気体で置換し、液温を60～120°C、好ましくは80～100°Cに昇温し、アルキレンオキサイドをガス状もしくは液状で反応器に送入開始する。反応が始まると液温が上昇を始めるので冷却を行ない反応温度を上記範囲に保つ。このとき液の色は活性(メタ)アクリル酸クロムの濃緑色を呈している。アルキレンオキサイドの送入速度は、反応温度と触媒濃度と分圧から求めたアルキレンオキサイド消費速度を上回る量が液中に存在するに十分な反応器内アルキレンオキサイド分圧を保つ速さで送入する。反応が進み酸濃度が低下し、十分に反応によつて酸消費が確認されるまで(目安として酸0.1重量%以下)、アルキレンオキサイド分圧を保ちつづける

と、やがて反応液の色は活性クロムの濃緑色から2-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート-クロムの黒褐色に変化し、活性が失なわれたことを示す。このようにして得られた反応終了液は、5そのまま、必要に応じて沪過して次の精製工程へ送られるが、この液はもはや重合をひきおこしてプロセスにトラブルをおこすおそれはない。

以下、実施例をあげて本発明を一層具体的に説明するが、本発明の技術的範囲をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

#### 実施例 1 FW96

メタクリル酸545g r、酢酸第2クロム( $\text{Cr}(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )1.5g rをメタクリル酸50g rに溶かしたものおよびノンフレツクス- $\text{FW}^{247}$

15 (精工化学社製重合防止剤)1.8g rを1ℓガラス反応器に仕込み、反応器内をN<sub>2</sub>ガス置換して90°Cに昇温し、内圧を1.5気圧とした。次いで液状エチレンオキサイドを156g / Hrの速さで供給した(このときの触媒濃度および反応温度における20 エチレンオキサイドの消費速度は分圧0.5気圧のとき128g / Hrである)。60分後の反応器内圧は2気圧を示した。したがつてエチレンオキサイド

25 分圧は0.5気圧である。このときの液に溶解しているエチレンオキサイドの濃度は0.0617mol / molであつた(ヘンリイ定数E=8.10である)。

60分経過後、エチレンオキサイドの送入を消費速度と等しい128g / Hrで行ない、内圧を2気圧に保つた。反応液中のエチレンオキサイド濃度は0.0617mol / molと変らず、触媒濃度は約

30 0.0009mol / molで、エチレンオキサイド対触媒モル濃度比は約70であつた。132分後、酸濃度は0.1重量%になり、反応液色が濃緑色から黒褐色に変り、エチレンオキサイドの送入を停止した。反応器内にポリマーの痕跡は見当らず、ついで反応液を沪過することなく単蒸留容器に送り、はじめ減圧下で過剰のエチレンオキサイドを回収した

35 あと、5mmHg、85°Cで蒸留し、留分854g rを得た。蒸留釜の残液は黒褐色粘性液状であり、重合物の存在は認められなかつた。

#### 実施例 2

メタクリル酸371g r、酢酸第2クロム0.9g rおよびノンフレツクス-F0.5g rを1ℓステンレス反応器に仕込み、反応器内をN<sub>2</sub>ガス置換した後、90°Cに昇温し、内圧を1.5気圧とした。次い

で液状エチレンオキサイドを351 g/Hで供給した(このときの触媒濃度および反応温度におけるエチレンオキサイドの消費速度は分圧1気圧のとき153 g/Hである)。12分後、反応器内圧は2.5気圧を示した。エチレンオキサイド分圧は1気圧であり、液に溶けているエチレンオキサイドの濃度は0.123mol/mol液であった。12分経過後、エチレンオキサイドの送入を153 g/Hで行ない、内圧は2.5気圧に保つた。反応液中のエチレンオキサイド対触媒モル濃度比は約147であった。34分経過後、反応液150 g/rを分取し、酸分析したところ5.2重量%であった。直ちにエチレンオキサイドの供給を再開した後、13分後に停止して反応液を採取し、酸分析値は0.15重量%であった。反応液の色は黒褐色であり実施例1と同じく単蒸留で381 g/rの留分を得た。反応器および蒸留器のいずれにも重合物の痕跡は認められなかつた。一方、分取した反応液は濃緑色であり、前記方法で蒸留を始めたところ、50 g/rの留分を得た時点で蒸留釜内液にホップコーン状の重合が発生し蒸留継続は不可能となつた。

## 比較例 1

メタクリル酸350 g/r、酢酸第2クロム0.8 g/rおよびノンフレツクス-F1.0 g/rを1 lガラス反応器に仕込み、実施例1同じ操作のあと液状エチレンオキサイドを16 g/r/Hrで供給した(このときのエチレンオキサイドの消費速度は分圧0.1気圧のとき14 g/Hrである)。60分後、反応器内圧は1.6気圧を示した。エチレンオキサイド分圧は0.1気圧であり、液に溶解しているエチレンオキサイドの濃度は0.0123mol/mol液であった。60分経過後、エチレンオキサイドの送入を153 g/Hで行ない、内圧は1.6気圧に保つた。反応液中のエチレンオキサイド対触媒モル濃度比は約15であった。11時間後エチレンオキサイドの供給を停止し反応液の酸分析を実施したところ、3.4

重量%であり、液は濃緑色を呈していた。次いで実施例1と同様にして単蒸留したところ、180 g/rの留分を得た時点で蒸留器気相壁に半透明黄白色ポリマーが付着し、留分370 g/rを得た時、留出液をガラス棒につけて滴下したところ糸を引き重合開始が認められた。同時に釜内液は水飴状に粘性を増したため蒸留を停止した。

## 比較例 2

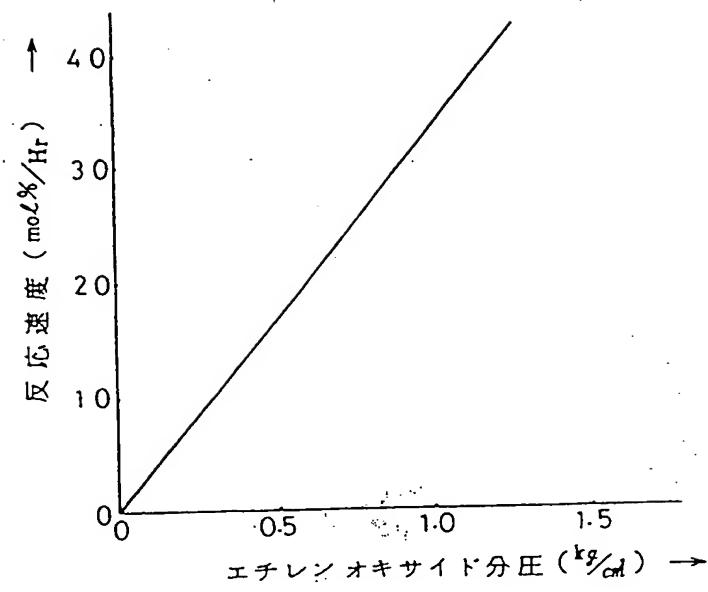
メタクリル酸595 g/r、酢酸第2クロム4.5 g/rおよびノンフレツクス-F1.8 g/rを1 lガラス反応器に仕込み、容器内をN<sub>2</sub>ガス置換して90°Cに昇温し、1.5気圧とした。次いで液状エチレンオキサイドを23 g/r/Hで供給した(このときのエチレンオキサイドの消費速度はエチレンオキサイド分圧0.02気圧のとき22 g/r/Hである)。60分後、反応器内圧は1.52気圧を示した。エチレンオキサイド分圧は0.02気圧であり、液に溶解しているエチレンオキサイドの濃度は0.00215mol/mol液であった。60分経過後、エチレンオキサイドの送入を22 g/r/Hで行ない、内圧は1.52気圧に保つた。反応液中のエチレンオキサイド対触媒モル濃度比は約0.8であった。反応開始後6時間ごろから液の粘性が増し、12時間後完全に茶褐色のホップコーン状に重合した。

## 図面の簡単な説明

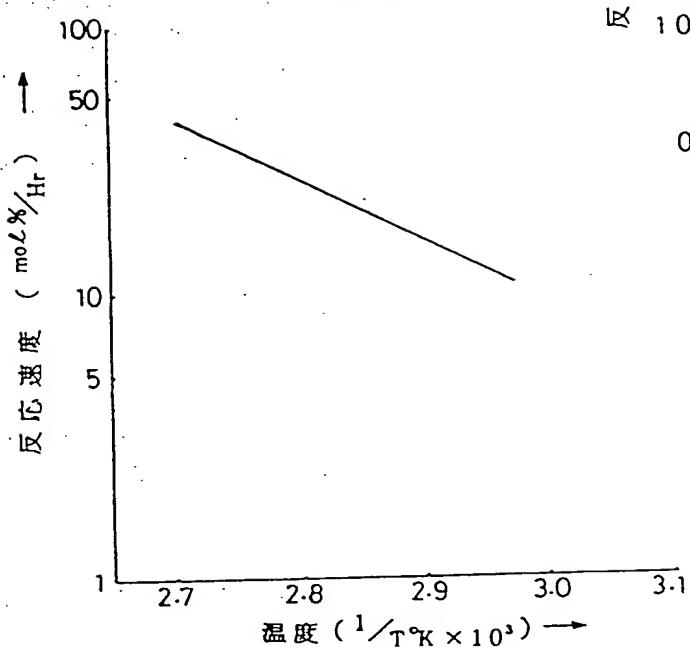
第1図は酢酸第2クロムを触媒としてメタクリル酸(MAA)をエチレンオキサイド(EO)と反応させて2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)を製造した場合のエチレンオキサイド分圧と反応速度との関係を示すグラフ図である。第2図は同じく触媒濃度と反応速度との関係を示すグラフ図である。第3図は同じく反応温度と反応速度との関係を示すグラフ図である。第4図は同じく液中の2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)とエチレンオキサイド(EO)溶解度との関係を示すグラフ図である。

15.7

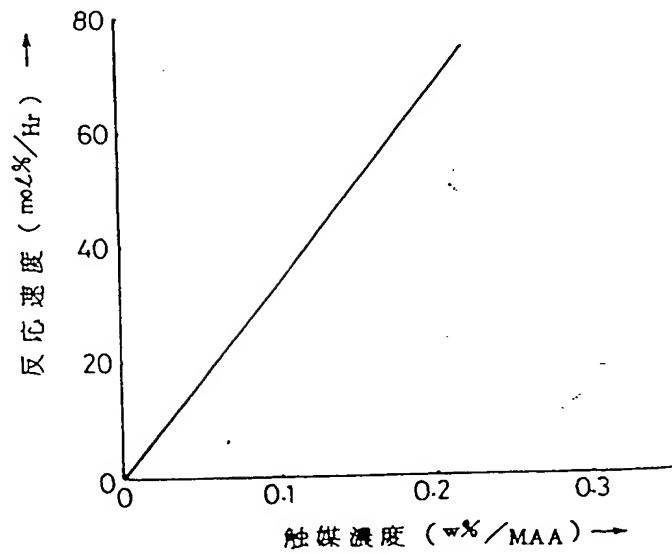
第1図



第3図



第2図



第4図

